Ueber die

Staßfurter Kaliindustrie.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

unter dem Präsidium

von

Dr. F. Hoppe-Seyler,
o. ö. Professor der angewandten Chemie an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Theodor Becker
aus Mühlhausen in Th.

Tübingen, 1872.
Druck von Heinrich Laupp.

Herrn

Wilhelm Dohrn

zu Bahrendorf

als Zeichen

aufrichtiger Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Die bisherigen Veröffentlichungen über die Staßfurter Kali-Industrie erschöpfen, so werthvoll sie sind, den Gegenstand nicht, und dieß mag die folgende Mittheilung rechtfertigen.

Die nachstehenden Versuche sind auf Veranlassung des Herrn Dr. A. Frank in dessen Fabrik zu Staßfurt in den Jahren 1863/65 ausgeführt worden und ihre Veröffentlichung geschieht mit seiner Genehmigung.

Die erste technische Verwendung fanden die Abraumsalze als Zusatz zur Schlempekohle, aber nur kurze Zeit, denn bald wurde die Abnahme der so versetzten Rübenpotasche verweigert, des hohen Chlor- und namentlich Chlormagnesiumgehaltes wegen. Es liegt in der Natur der Sache, daß diese Anwendung nicht sonderlich bekannt wurde. Die anderen, wenn ich so sagen darf, Vorstadien der technischen Verwendung der Abraumsalze sind von anderer Seite schon vielfach besprochen worden, ebenso die erste Entwickelung der Kali-Industrie selbst. *

Somit wende ich mich gleich zu dem jetzt üblichen Verfahren der Chlorkalium-Darstellung.

Die Abraumsalze gelangen entweder gemahlen oder in Stücken, wie sie eben gefördert werden, zur Lösung. Im ersten Falle werden sie in großen geschlossenen Gefäßen, wie diese von Fuchs und Strohmeyer beschrieben ** gelöst, im letzteren Falle in offenen, cylinderförmigen eisernen Kesseln, welche dicht über dem Boden einen Siebboden haben und zwischen beiden ein spiralförmig gebogenes Dampfrohr, welches oben mit Oeffnungen versehen ist. Die Kessel haben 6—10 Fuß Durchmesser bei 4—6 Fuß Höhe. Die fertige Lösung wird entweder durch ein an der Seite unter dem Doppelboden angebrachtes, durch einen Hahn verschließbares Rohr, oder durch ein in der Mitte des Bodens befindliches kegelförmiges Eisen, welches an einer langen Stange sitzt und von einem durchlöcherten Blechmantel umgeben ist, abgelassen. Neuerdings hat man (Frank) den Siek-

---

* Frank, in der Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, März 1869.
** Wagner's Jahresbericht für 1866, S. 210.

boden in $^1/_3 - ^1/_4$ der Höhe angebracht und erreicht dadurch ein weit schnelleres Lösen, muß aber allerdings etwas trübe Lauge mit in den Kauf nehmen. Zum Schutz gegen Abkühlung haben die Kessel eine Holzverkleidung.

Auf 1 Theil Abraumsalz verwendet man rund $^2/_3$ Theile Wasser zum Lösen. Unter stetem Umrühren der Salze wird so lange Dampf zugeführt, bis die Lauge $34^1/_2{}^0$ Baumé wiegt. Dann bleibt der Kessel etwa zwei Stunden stehen, um dem außerordentlich fein vertheilten thonigen Schlamm, welcher mit durchschnittlich $2^1/_2{}^0$ am specifischen Gewicht participirt, Zeit zu geben, sich wenigstens größtentheils zu setzen. Gleichzeitig scheidet sich, da die Temperatur doch, wenn auch nur wenig sinkt, Kochsalz aus und reißt weitere Schlammpartien mit nieder. Ist die Lauge „blank," so wird sie in die Krystallisirgefäße abgelassen. Die Rückstände werden noch 1 — 2mal mit kochendem Wasser abgesüßt und bestehen dann hauptsächlich aus Kiserit, Steinsalz, Mergel und etwas ungelöstem Kalisalz, welche nach später zu beschreibenden Verfahrungsarten getrennt und zu gute gemacht werden.

Die „blanke" Lauge schwankt natürlich in ihrer Zusammensetzung, namentlich in dem Verhältniß von Chlorkalium zu Kochsalz, je nach der Zusammensetzung des Rohsalzes. Die folgenden Analysen sind zu verschiedenen Zeiten ausgeführt worden und mögen ein Bild ihrer Zusammensetzung und deren Schwankungen geben.

	1.	2.	3.
Chlorkalium	9,65	10,24	9,96
Kochsalz	6,89	6,22	2,48
Chlormagnesium . . .	14,62	15,73	19,67
schwefelsaures Magnesium	4,11	3,74	4,26
Summa	35,27	35,93	36,38

Die blanke Lauge geht zunächst in große freistehende eiserne Cylinder von 10 Fuß Durchmesser und 8 Fuß Höhe, um hier bis 58^0 C. abzukühlen. Es scheidet sich nämlich nicht bei allen Temperaturen ein gleich reiches Chlorkalium aus. Die Ausscheidung beginnt zwischen $60 - 50^0$, vorher fällt Kochsalz. Die Art der Ausscheidung erhellt aus der folgenden Tabelle; die hierbei benutzte Löselauge hat die unter 3 angegebene Zusammensetzung.

I

Temperatur, Grade C.	KCl	NaCl	MgCl	$MgSO^4$	Wasser	Salzmenge in Proc. verwandten Löfela
108—100	3,15	92,78	0,51	0,69	3,95	0,78
100—90	1,35	94,84	0,78	0,69	2,24	0,61
90—80	1,63	95,61	0,83	0,57	2,65	0,47
80—70	0,86	96,64	0,58	0,43	2,25	0,50
70—60	3,70	92,70	0,76	0,63	2,68	0,40
60—50	25,16	70,56	0,12	0,72	3,04	0,57
50—40	72,01	23,49	0,32	0,50	3,11	1,91
40—30	75,75	19,07	0,87	0,42	3,76	1,16
30—20	74,51	21,05	0,80	0,89	2,15	1,03
20—10	25,77	8,62	1,42	29,46	34,62	2,25
10—0	11,91	7,18	3,34	36,77	40,93	4,88

Aus einer anderen, bis $55\frac{1}{2}^0$ C. abgekühlten Löfelauge kryſtalliſirten bei weiterem Abkühlen aus:

II

Temperatur, Grade C.	KCl	NaCl	MgCl	$MgSO^4$	Wasser	Salzmenge in Proc. der verwandten Lauge
$55\frac{1}{2}$—19	81,36	13,07	1,02	0,30	3,84	5,96
$55\frac{1}{2}$—$17\frac{1}{2}$	81,10	12,93	0,99	0,33	3,88	5,86
$55\frac{1}{2}$—15	82,91	11,77	0,91	0,33	4,76	6,36
15—$11\frac{1}{2}$	56,99	38,39	1,09	0,37	2,62	1,18

Aus obigen Tabellen erhellt alſo, daß aus der Löfelauge Chlorkalium erſt zwiſchen 60 und 50° C. auskryſtalliſirt und daß zwiſchen 20 und 10° C. wieder eine vermehrte Kochſalzausſcheidung ſtattfindet, zu welcher eine ſolche von Bitterſalz tritt.

Etwas Anderes iſt die Kryſtalliſation, wenn man die Abraumſalze nicht in Waſſer, ſondern in der Mutterlauge von der erſten Kryſtalliſation löst. Eine ſo erhaltene Löfelauge zeigte folgende Zuſammenſetzung bei einem ſpecifiſchen Gewicht von 1,273 bei 100° C.:

Chlorkalium	12,28 Proc.
Kochſalz	4,97 „
Chlormagneſium . . .	17,93 „
ſchwefelſaures Magneſium	2,28 „
Summa . .	37,46 Proc.

Die Zusammensetzung und Menge der beim Erkalten auskrystallisirten Salze war wie folgt:

Temperatur, Grade C.	KCl	Wasser	Salzmenge in Proc. der Löselauge
98—90	6,61	16,67	1,12
90—80	3,45	4,19	0,38
80—70	24,64	3,07	0,61
70—60	76,92	4,19	1,03
60—50	78,52	5,38	1,50
50—40	80,40	4,75	1,46
40—30	94,57	3,50	1,23
30—20	68,50	2,96	2,03
20—15	86,71	2,42	0,52
15—10	87,54	2,97	0,81

Die resultirende Mutterlauge enthielt 2,10 Proc. Chlorkalium. Hiernach würde es entschieden angezeigt seyn, mit Lauge zu lösen. In der That bleibt aber bei diesem Lösen so viel Carnallit ungelöst, daß damit der eventuelle Vortheil paralysirt wird; es lassen sich mit der Mutterlauge nur $^2/_5$ des ganzen zu verarbeitenden Salzquantums lösen.

In der Praxis sind nun allerdings die im „Cooler" sich ausscheidenden Salze kalireicher, als Tabelle I vermuthen ließe; ihr Kaligehalt schwankt, auf den wasserleeren Zustand berechnet, zwischen 15 und 22 Proc. KCl; der Wassergehalt ist im Durchschnitt 30 Proc. Es rührt dieser höhere Gehalt von der schärferen Abkühlung der Wände, überhaupt der Oberfläche her. Wenn die Temperatur sich 60° nähert, wird namentlich die Ausscheidung an den Wänden stärker und mit der Bildung von Wandsalz treten gleichzeitig reiche Salze auf; vorher bedecken die Wände nur spärliche, aber kräftige Kochsalzkrystalle, welche sich hierdurch und durch ein porzellanähnliches Aussehen vom Chlorkalium leicht unterscheiden lassen. Die Arbeiter richten sich daher beim Ablassen der Cooler mehr nach dem Auftreten des Wandsalzes als nach dem Thermometer. Der weitere Vortheil dieser fractionirten Krystallisation ist die Erzielung weit reinerer Krystalle, da fast aller Schlamm mit dem niederfallenden Kochsalz zu Boden gerissen wird. Die Lauge kühlt nun in den Krystallisationsgefäßen bis 15° C. ab; im Sommer muß sie natürlich oft mit höherer Temperatur abgelassen werden. Da es mehr auf schnelles Abkühlen als auf die Erzeugung großer Krystalle ankommt, sind die Krystallisirräume sehr luftig gebaut. Bis zu 6 Fuß Höhe haben die Umfassungswände möglichst viel Zwischenräume, welche im Winter durch Holzklappen geschlossen werden. Die Krystallisirbassins sind gußeiserne oder schmiedeeiserne von verschiedener Größe, 10 — 12 Fuß lang, 5 — 12

Fuß breit und 2 — 4 Fuß tief, mit schrägem Boden, welcher an der tieferen Seite ein mit einem Holzpflock zu verschließendes Loch zum Ablassen der letzten Partien Mutterlauge hat; die Hauptmenge derselben wird abgehebert.

Die Cooler-Einrichtung ist mit der Zeit in mehrere Fabriken übergegangen; andere benutzen die vorerwähnte Erscheinung, daß die Ausscheidung an den Seiten erst mit dem Auftreten von reichem Chlorkalium beginnt, und setzen möglichst viel Bündel von Drahtruthen ein, und werfen das hier anhaftende Salz mit dem Wandsalz und der oberen Schicht des Bodensalzes zusammen, während die untere Schicht desselben entweder zur Anreicherung von Düngsalz oder Darstellung eines geringhaltigen Chlorkaliums verwendet oder durch Raffination in höheres Salz verwandelt wird.

Die Zusammensetzung der Mutterlauge der ersten Krystallisation erhellt aus den folgenden beiden Analysen:

	a.	b.
Chlorkalium	4,89	5,41
Kochsalz	4,83	5,50
Chlormagnesium	17,58	15,55
schwefelsaures Magnesium	3,66	3,78

Die Concentration der Laugen geschieht in Sattelpfannen. Sie sind 12 — 30 Fuß lang; die 30füßigen haben oben 8 Fuß Breite. Die Pfannen werden durch directes Feuer geheizt und dienen dabei meist Braunkohlen als Brennmaterial. Dieselben werden auf Treppenrosten welche eine Neigung von 30° gegen die Horizontale haben, verbrannt. Die Feuergase gehen zuerst durch den „Wolf," welcher, um das Eisen vor der Stichflamme zu schützen, auf 3 Fuß Tiefe mit flachgelegten Chamottesteinen gefüttert ist. Hinten angekommen, theilt sich die Flamme und kommt an beiden Seiten vor, um dann in den Hauptfuchs zu fallen.

Die beim Eindampfen ausfallenden Salze werden, wenn die Pfanne abgelassen, in darüberstehende, mit Siebböden versehene „Särge" geworfen und von da ausgefahren.

Die erste Mutterlauge von den Wasserlösungen wird zweimal eingedampft, einerseits weil die Pfannen durch Aufbrennen des niederfallenden „Fischsalzes" zu sehr leiden, andererseits weil zu viel Chlorkalium in dieses übergehen würde. Ganz vermeiden läßt sich das Aufbrennen nicht, und es muß das festgebrannte Salz durch Klopfen oder durch Aufkochen mit Wasser von Zeit zu Zeit entfernt werden. Das Eindampfen selbst hat nicht nur den Zweck, die Lauge zu concentriren, sondern auch Kochsalz und schwefelsaures Magnesium auszuscheiden.

Die Erscheinungen beim Eindampfen von I. Lauge von Wasserlösungen zeigen die folgenden Tabellen. Die Abkühlung der blanken Lauge geschah bis 15° C.

Die angewandte I. Lauge ist die oben unter b angegebene.

Concentration in Graden Baumé	Verdampftes Wasser	Beim Erkalten auskrystallisirtes Salz	Beim Einkochen ausgefallenes Fischsalz	Beim Erkalten auskrystallisirtes Salz	Beim Einkochen ausgefallenes Fischsalz
	In Proc. der angewandten Lauge.			In Proc. d. resultirenden Lauge	
28	5,42	4,69	—	4,96	—
29½	10,94	5,59	—	6,28	—
31	16,27	6,09	1,75	7,28	1,97
32	20,54	8,82	2,42	11,19	3,05
33	25,34	10,83	4,17	14,50	5,58
34	27,35	10,05	7,26	13,84	10,00
35	33,26	13,41	10,09	20,09	15,13

Concentration in Graden Baumé	Auskrystallisirtes Salz					Fischsalz					II. Lauge	
	KCl	NaCl	MgCl	$MgSO^4$	Wasser	KCl	NaCl	MgCl	$MgSO^4$	Wasser	Spec. Gew.	KCl
28	38,64	42,31	3,63	0,89	14,31	—	—	—	—	—	1,280	4,33
29½	32,22	50,17	6,38	0,74	9,76	—	—	—	—	—	1,285	4,00
31	44,51	47,61	1,87	0,57	5,88	3,66	67,08	6,33	1,70	20,40	1,298	3,90
32	27,41	34,32	4,98	9,27	22,61	3,78	86,08	2,40	0,59	5,54	1,300	3,42
33	29,13	18,23	16,85	6,38	28,95	3,21	82,82	3,65	0,85	7,97	1,301	3,69
34	30,12	13,52	20,92	4,25	30,96	7,05	79,94	2,92	2,43	6,93	1,297	2,96
35	25,50	2,01	31,26	0,75	39,83	12,05	49,11	0,90	23,01	14,29	1,297	2,08

Aus 100 Theilen I. Lauge = 541 Proc. Chlorkalium wurden erhalten:

Concentration in Graden Baumé	Auskrystallisirtes Salz			Fischsalz			II. Lauge		
	KCl	Proc. Salz	Proc. KCl	KCl	Proc. Salz	Proc. KCl	KCl	Proc. Lauge	Proc. KCl
28	38,64	4,69	181,2	—	—	—	4,33	89,88	359,5
29½	32,22	5,59	180,1	—	—	—	4,00	83,47	333,9
31	44,51	6,09	271,1	3,66	1,75	6,4	3,90	76,01	296,4
32	27,41	8,89	243,6	3,78	2,42	9,1	3,42	68,16	233,1
33	29,13	10,83	315,5	3,21	4,17	13,4	3,69	59,68	220,2
34	30,12	10,05	302,7	7,05	7,26	51,2	2,96	55,32	163,7
35	25,50	13,41	331,9	12,05	10,09	121,6	2,08	43,23	89,9

Die Carnallitbildung, welche wir hier beim Eindampfen bis 33° Baumé schon theilweise haben, tritt nicht immer bei derselben Concentration ein, weil der Chlormagnesiumgehalt, welcher zum Carnallit- und Tachydritgehalt der Rohsalze in Beziehung steht, ein schwankender ist, und es muß sich daher das Eindampfen nach dem Auftreten des Carnallits richten. Man hält sich eben unterhalb der Carnallitgrenze.

Anders sind die Erscheinungen beim Eindampfen von Mutterlauge von Laugenlösung: hier schießen beim Krystallisiren gleich Carnallite an, und sie wird deßhalb und, correspondirend damit, ihres geringen Chlorkaliumgehaltes wegen nur einmal eingedampft. Beim Auskrystallisiren der verdampften Lauge treten ähnliche Erscheinungen auf, wie bei der I. Krystallisation; dieselben erhellen aus der folgenden Tabelle. Die hierzu benutzte blanke Lauge enthielt:

Chlorkalium	6,97 Proc.
Kochsalz	7,23 „
Chlormagnesium . . .	17,30 „
schwefelsaures Magnesium	4,65 „
Summa . .	36,15 Proc.

Temperatur in Graden C.	KCl	NaCl	MgCl	$MgSO^4$	Wasser	Proc. Salz
110—100	2,25	95,05	0,79	0,63	2,15	0,68
100—90	2,03	93,53	0,51	0,72	2,51	0,48
90—80	2,98	92,09	0,85	0,49	3,29	0,49
80—70	3,30	93,62	0,92	0,50	2,43	0,44
70—60	2,52	93,76	0,63	0,64	1,95	0,48
60—50	56,07	40,75	0,92	0,62	2,19	0,86
50—40	70,68	23,64	1,33	0,65	3,36	1,00
40—30	79,69	15,04	1,29	0,48	3,35	1,73
30—20	72,83	21,16	1,22	0,94	3,08	1,28
20—10	53,72	26,70	1,41	7,74	10,12	1,26
10—0	21,69	2,09	0,95	37,05	38,67	3,16
100—10	52,05	42,96	1,14	0,78	3,06	7,44

Da hier eine Einrichtung wie beim I. Product, also Cooler sich nicht gut anbringen ließ, wurde eine gußeiserne Kühlrinne von 30 Fuß Länge zwischen Pfanne und Krystallisirbassin eingeschaltet, in welcher Wasser gegen Lauge fließt. Das in der Rinne sich ausscheidende Salz enthält 6 — 14 Proc. Chlorkalium und wird zu Düngsalzen verarbeitet.

Die Mutterlauge von der zweiten Krystallisation wird nochmals in den oben beschriebenen Pfannen eingedampft. Die Menge und der Gehalt der bei den verschiedenen Concentrationen ausfallenden und beim Erkalten auskrystallisirenden Salze erhellen aus nachstehender Tabelle. Es wurde

bei diesem Versuch eine Mutterlauge von folgender Zusammensetzung benutzt:

Chlorkalium	3,47 Proc.
Kochsalz	2,85 „
Chlormagnesium . . .	19,35 „
schwefelsaures Magnesium	3,27 „
Summa . .	28,94 Proc.

Concentration in Graden Baumé	Verdampftes Wasser	Auskrystallisirtes Salz	Fischsalz	Auskrystallisirtes Salz	Fischsa
	In Proc. der angewandten Lauge			In Proc. der blanken Lauge	
29	7,03	2,42	—	2,60	—
30	10,35	3,99	—	4,45	—
31	11,93	7,44	—	8,45	—
32	16,61	14,43	—	17,30	—
33	21,33	16,24	0,28	20,64	0,36
34	24,64	16,44	1,81	21,82	2,40
35	25,65	18,65	2,36	25,08	3,17
36	29,18	13,07	3,92	18,46	5,58
37	33,41	11,42	6,69	17,16	10,07

Concentration in Graden Baumé	Auskrystallisirtes Salz					Fischsalz					III. Lauge	
	KCl	NaCl	MgCl	$MgSO^4$	Wasser	KCl	NaCl	MgCl	$MgSO^4$	Wasser	spec. Gew.	KCl
29	24,59	62,25	3,86	0,79	10,21	—	—	—	—	—	1,301	3,67
30	34,02	48,87	5,10	1,14	11,71	—	—	—	—	—	1,303	3,73
31	24,65	20,33	22,44	1,59	31,83	—	—	—	—	—	1,298	4,07
32	17,03	13,95	20,21	11,71	38,35	—	—	—	—	—	1,297	2,57
33	16,82	16,71	19,08	9,54	38,57	4,13	75,83	10,34	0,91	10,32	1,294	2,18
34	18,54	8,09	24,55	8,17	40,68	6,89	66,98	9,31	6,07	10,96	1,304	1,48
35	20,53	5,31	26,57	7,29	40,94	6,95	80,22	4,17	2,75	8,53	1,309	0,96
36	24,26	3,61	28,20	5,55	38,99	11,36	56,10	4,41	12,24	14,38	1,320	0,36
37	25,41	—	31,52	2,47	40,85	16,27	39,43	4,41	24,19	15,68	1,351	0,32

Da die Zusammensetzung der zweiten Mutterlauge wesentlich constanter als die der Rohlauge oder ersten Mutterlauge ist, so haben die obigen Zahlen in engeren Grenzen allgemeine Gültigkeit und wird deßhalb das zweite Einkochen constant bis 35° Baumé vorgenommen, wobei dann, wie die Tabelle ja ergibt, die höchste Kaliausbeute erzielt wird.

Beim Erkalten der blanken Lauge scheidet sich auch hier zuerst Kochsalz ab. Aus der folgenden Tabelle ist die Menge und Zusammensetzung der bei den verschiedenen Temperaturen erfolgenden Ausscheidungen ersichtlich. Die zum Versuch benutzte blanke Lauge enthielt:

Chlorkalium	5,55 Proc.
Kochsalz	1,95 „
Chlormagnesium . . .	25,62 „
schwefelsaures Magnesium	3,03 „
Summa . .	36,15 Proc.

Temperatur in Graden C.	KCl	NaCl	MgCl	$MgSO_4$	Wasser	Gesammtsalze
106—90	3,31	89,67	1,07	1,39	3,92	0,61
90—80	6,51	89,24	1,34	0,45	3,41	0,22
80—70	5,09	89,74	1,09	0,80	4,33	0,32
70—60	20,48	24,64	24,84	0,33	28,95	0,83
60—50	28,13	—	33,78	0,16	38,81	0,75
50—40	26,72	—	33,68	0,24	40,10	0,69
40—30	26,67	—	33,80	0,27	39,49	4,38
30—20	23,87	6,41	31,64	0,91	36,43	2,44
20—10	27,01	—	33,23	0,30	38,65	2,12
10—0	12,47	—	18,61	24,97	43,87	3,97

Auch hier ist, wie bei der II. Krystallisation eine Kühlrinne eingeschaltet, derart daß die Lauge mit 65° C. in die Krystallisirbassins läuft.

Eine nochmalige Concentration dieser III. Lauge findet nicht statt; ihr Chlorkaliumgehalt schwankt zwischen 0,5 und 1,5 Proc.

Wenden wir uns zunächst wieder zu den auskrystallisirten Salzen. So wie sie fallen, sind sie nicht verkäuflich, denn einerseits ist ihr Gehalt an Chlorkalium zu hoch, und andererseits sind die Anschüsse zu geringhaltig, da meist ein Chlorkalium von 80 — 85 Proc., oft aber auch von 95 — 97 Proc. verlangt wird. Um beiden Mängeln abzuhelfen, wird das Salz in großen hölzernen Bottichen mit kaltem Wasser behandelt („gedeckt"). Dieses schon von Balard angegebene Verfahren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit von Kochsalz und Chlorkalium. Die Vorgänge bei dieser Arbeit erhellen aus den folgenden Versuchen.

Zu denselben diente ein „Rohes I. Product," welches nicht den Cooler passirt hatte und folgende Zusammensetzung zeigte:

Chlorkalium	62,55 Proc.
Kochsalz	23,95 „
Chlormagnesium . . .	3,20 „
schwefelsaures Magnesium	1,12 „
Wasser	11,25 „

also auf den wasserfreien Zustand berechnet, 70,47 Proc. Chlorkalium.

1) Es wurden 4 Pfd. in einem Becherglase mit 700 Kubikcentimeter Wasser übergossen. Dieses reichte aus, um das Salz vollständig zu durchdringen und noch 1 Zoll hoch zu bedecken. Die Lufttemperatur war 20° C.; die Temperatur des Gemisches sank sofort bis 10°, stieg

aber bald auf 13°, worauf sie längere Zeit blieb, war nach $1\frac{1}{2}$ Stunden 15° und am anderen Morgen gleich der Stubentemperatur, nämlich 20°. Nach dem Ablaufen wog das Salz 3,18 Pfd., mithin hatten sich 21 Proc. gelöst und es enthielt das Salz jetzt:

1a. Chlorkalium . . .	73,04 Proc.
Kochsalz	17,70 „
Chlormagnesium . . .	0,24 „
schwefelsaures Magnesium	0,54 „
Wasser	9,58 „

oder im wasserfreien Zustande 80,78 Proc. KCl. Bei gleichem Wassergehalt beträgt das Gelöste 20,6 Proc. Die bei diesem Versuche resultirende Lauge hatte folgende Zusammensetzung beim specifischen Gewicht 1,249:

1a. Chlorkalium . . .	8,66 Proc.
Kochsalz	15,71 „
Chlormagnesium . . .	4,98 „
schwefelsaures Magnesium	1,48 „
Summa . .	30,83 Proc.

Von diesem Salz wurden zu einem neuen Versuch angesetzt 2,9 Pfd., welche mit 500 Kubikcentimeter Wasser behandelt wurden. Die Lufttemperatur war 18°. Die Masse zeigte bei der Berührung von Wasser und Salz + 5°, nach 5 Minuten 7°, nach einer Stunde 15°, am anderen Morgen die Lufttemperatur. Nach dem Ablaufen der Lauge wog das Salz 2,5 Pfd.; es hatten sich also 13,8 Proc. Salz gelöst. Das Salz enthielt:

1b. Chlorkalium . . .	78,89 Proc.
Kochsalz	9,52 „
Chlormagnesium . . .	0,24 „
schwefelsaures Magnesium	0,29 „
Wasser	10,81 „

oder auf den wasserleeren Zustand berechnet, 88,45 Proc. Chlorkalium; auf gleichen Wassergehalt wie das Rohmaterial berechnet, wurden gelöst 14,9 Proc. Die zugehörige Lauge enthielt bei einem specifischen Gewicht von 1,239:

1b. Chlorkalium . . .	10,49 Proc.
Kochsalz	17,35 „
Chlormagnesium . . .	2,17 „
schwefelsaures Magnesium	0,37 „
Summa . .	30,38 Proc.

Von diesem Salz 1 b. wurden 2,25 Pfd. mit 350 Kubikcentimeter Wasser behandelt; es resultirten, auf gleichen Wassergehalt berechnet, 1,90 Pfd., also Verlust 15,5 Proc. Das Salz enthielt:

Chlorkalium	77,16 Proc.
Kochsalz	4,35 „
schwefelsaures Magnesium	0,35 „
Wasser	18,91 „

oder auf den wasserfreien Zustand berechnet, 95,19 Proc. Chlorkalium. Die Lauge enthielt beim specifischen Gewicht 1,228:

Chlorkalium	11,61 Proc.
Kochsalz	19,17 „
Chlormagnesium . . .	0,12 „
schwefelsaures Magnesium	0,16 „
Summa . .	31,06 Proc.

2) Von dem ursprünglichen Salz wurde eine andere Probe von 4 Pfd. (2 a.) angesetzt mit 520 Kubikcentimeter Wasser, welches ausreichte um das Salz vollständig zu bedecken. Die Temperatur sank auf 12°, war nach 1½ Stunden 15° und am anderen Morgen diejenige der Luft (20°). Es wurden von Neuem 520 K.C. Wasser tropfenweise zugegeben, während die Lauge mit derselben Geschwindigkeit in ein anderes Gefäß abgehebert wurde, welches 3 Pfd. Salz (2 b.) enthielt. Diese zweiten 520 K.C. zeigten gleich nach dem Einlaufen 16°, wurden bald wärmer und hatten beim Ausfluß die Stubentemperatur (21°). Nach dem Ablaufen wog das Salz 2 a. = 2,12 Pfd.; mithin hatten sich 47 Proc. gelöst; es enthielt:

Chlorkalium	75,20
Kochsalz	11,34
schwefelsaures Magnesium	0,42
Wasser	11,85

oder auf den wasserfreien Zustand berechnet, 85,32 Proc. Chlorkalium.

Das Salz 2 b. wog nach dem Ablaufen, auf gleichen Wassergehalt wie das Rohsalz berechnet, 3,00 Pfd.; es hatte sich also Nichts gelöst; seine Zusammensetzung war:

Chlorkalium	63,47 Proc.
Kochsalz	26,45 „
Chlormagnesium . . .	0,24 „
schwefelsaures Magnesium	0,59 „
Wasser	9,34 „

oder auf den wasserleeren Zustand berechnet, 70,01 Proc. Chlorkalium;

also der gleiche Gehalt wie im Rohsalz, es waren nur Magnesiumsalze gegen Kochsalz ausgetauscht worden.

Die von 2 b. ablaufende Lauge enthielt beim specifischen Gewicht 1,241:

Chlorkalium	8,52 Proc.
Kochsalz	11,70 „
Chlormagnesium . . .	8,22 „
schwefelsaures Magnesium	1,38 „
Summa . .	29,82 Proc.

2,68 Pfd. vom Salz 2 b. wurden mit Lauge 1 b. versetzt. Diese enthielt nach dem Ablaufen beim specifischen Gewicht 1,238:

Chlorkalium	10,22 Proc.
Kochsalz	19,63 „
Chlormagnesium . . .	1,03 „
schwefelsaures Magnesium	0,44 „

3) 3,62 Pfd. Rohsalz wurden mit 650 Kubikcentimeter Wasser behandelt und es bleiben nach dem Ablaufen 2,96 Pfd., mithin gelöst 18,2 Pfd. Das Salz stand, wie auch bei den früheren Versuchen, 12 Stunden mit Wasser zusammen. Das Salz wurde in 4 Zonen von gleicher Höhe getheilt, von oben angefangen A, B, C, D, und enthielt:

	A	B	C	D
Salzmenge in Pfd.	0,65	0,81	0,73	0,71
Chlorkalium	90,61	73,91	62,75	54,41
Kochsalz	0,19	18,34	26,57	28,94
Chlormagnesium	0,16	0,08	0,12	0,67
schwefelsaures Magnesium	0,24	0,33	0,41	0,42
Wasser	8,27	8,35	11,31	15,14

oder auf den Wassergehalt des Rohmateriales berechnet:

	A	B	C	D
Salzmenge in Pfd.	0,63	0,78	0,73	0,74
Chlorkalium	87,62	71,54	62,81	56,91
Kochsalz	0,19	17,75	26,59	30,27
Chlormagnesium	0,16	0,08	0,12	0,70
schwefelsaures Magnesium	0,23	0,32	0,41	0,44
Wasser	11,25	11,25	11,25	11,25

Auf den wasserleeren Zustand berechnet, enthalten die einzelnen Partien an Chlorkalium:

A	B	C	D
98,78 Proc.,	80,64 Proc.,	70,75 Proc,	64,11 Proc.

Die zugehörige Lauge enthielt beim specifischen Gewicht 1,248:

Chlorkalium	8,85 Proc.
Kochsalz	13,88 „
Chlormagnesium . . .	6,12 „
schwefelsaures Magnesium	0,93 „

4) Es wurden verschiedene Salzmengen 1, 2 und 3 Stunden mit Wasser zusammen und dann ablaufen gelassen.

	Salze			Laugen		
	1 Stunde.	2 Stunden.	3 Stunden.	1 Stunde.	2 Stunden.	3 Stunden.
Angewandtes Salz, Pfd. . . .	3,78	2,37	3,03	—	—	—
resultirendes Salz, Pfd. . . .	2,98	1,98	2,38	—	—	—
angewandtes Wasser, Kub. Centim.	750	460	600	—	—	—
KCl, Proc.	72,27	67,89	71,29	9,63	9,04	10,16
NaCl „	17,92	17,60	18,61	15,28	17,02	13,76
MgCl „	0,28	0,51	0,24	4,07	4,42	5,57
$MgSO_4$ „	0,55	0,45	0,93	0,93	1,06	1,04
Wasser	9,03	14,66	10,06	—	—	—
spec. Gew.	—	—	—	1,242	1,242	1,243

oder auf den Wassergehalt des Rohmateriales berechnet:

	Salze		
	1 Stunde.	2 Stunden.	3 Stunden.
Chlorkalium	70,10	70,21	69,93
Kochsalz	17,38	18,20	18,26
Chlormagnesium	0,27	0,53	0,22
schwefelsaures Magnesium	0,53	0,46	0,91
Wasser	11,25	11,25	11,25

Die aus vorstehenden Versuchen für die große Praxis zu ziehenden Schlüsse sind die folgenden:

1. Geringhaltige Salze lassen sich durch Ausdecken schwerer anreichern als hochprocentige.

2. Das Lösen von Kochsalz geschieht sehr schnell; das Wasser kann schon nach wenigen Stunden wieder abgelassen werden.

3. Die erhaltenen Laugen sind zum weiteren Decken nicht verwendbar.

Die Laugen laufen zur I. Mutterlauge und werden mit ihr concentrirt. Das Salz wird in Flammöfen getrocknet.

Ein gleiches Verfahren wird angewandt beim zweiten Anschuß; er wird einmal gedeckt, dann calcinirt, nur daß hier ein Product von 50 — 60 Proc. Chlorkaliumgehalt resultirt, während das erste mit 80 — 90 Proc. verkauft wird.

Der letzte Anschuß, welcher zumeist aus Carnallit besteht, läßt sich zwar auch auf kaltem Wege zu gute machen, doch ist dieß eine umständliche und etwas schwierige Operation. Einfacher ist es, ihn heiß zu lösen, zur Concentration von 33° Baumé; es schießt dann beim Erkalten Chlorkalium an, während das Chlormagnesium in Lösung bleibt; so wird auch im Großen verfahren.

Wenden wir uns, nachdem wir das Hauptproduct der Staßfurter Industrie, das Chlorkalium, bis zu seiner Fertigstellung verfolgt haben, zurück zu den Abfällen, zunächst zu den Löserückständen.

Das Steinsalz derselben wird, nachdem das Salzmonopol aufgehoben ist, in Stücken oder gemahlen als Viehsalz verkauft; der Kieserit wird geschlämmt und auf Bittersalz, — wie von Grüneberg in Dingler's polytechn. Journ., 1868, Bd. CLXXXIX S. 238 beschrieben — verarbeitet.

Die Fischsalze, in denen das meiste Kalium an Schwefelsäure gebunden, mit schwefelsaurem Magnesium in dem bekannten Doppelsalze vereinigt enthalten ist, werden zusammen mit den im Cooler und den Rinnen ausgeschiedenen niedrigprocentigen Salzen in Flammöfen geglüht, dann in Kaffeemühlen gemahlen und zu Düngezwecken verkauft.

Dieser Theil der Staßfurter Industrie, die Darstellung von Düngsalzen, datirt seinen Aufschwung vom Jahre 1864. In den Vorjahren war diese Verwendung der Kalisalze nicht über das Stadium, wenn auch ausgedehnter Feldversuche hinausgekommen; der gute Ausfall der von Frank angeregten und mit seinen Fabricaten ausgeführten Waldauer Versuche wirkte durchschlagend und seitdem hat sie derart zugenommen, daß im vorletzten Frühjahr die bedeutenderen Etablissements Mühe hatten, allen Aufträgen gerecht zu werden. Wie die ersten Versuche auf Frank's Veranlassung angestellt wurden, so hat er auch das fast ausschließliche Verdienst, dem Düngen mit Kalisalzen die jetzige Ausdehnung gegeben zu haben. Mit Energie faßte er diesen Zweig an und war unermüdlich thätig, durch theoretische und praktische Vorarbeiten, sowie durch Wort und Schrift für die Ausbreitung der Kalidünger zu wirken, die Darstellung zu verbessern und den Bezug nach entfernteren Gegenden durch Erwirkung billiger Bahnfracht zu ermöglichen. Später, als die Sache in Fluß war, kamen auch die anderen Fabriken nach.

Es sey mir gestattet, an dieser Stelle die Nomenclatur der Düngesalze zu berühren. Fast jede Fabrik hat andere Bezeichnungen für die einzelnen Salze, so daß es selbst denjenigen welche mehrere Jahre in der Industrie thätig gewesen sind, schwer wird sich zu orientiren. Die von Frank zuerst gewählten Bezeichnungen sind ganz klar und übersichtlich; nehme man diese allgemein an, oder verständige man sich über eine andere Bezeichnung. Die Landwirthe kennen sich nicht mehr aus, wenn sie die Preiscourante der verschiedenen Fabriken vergleichen, und eine gemeinsame Bezeichnungsweise liegt ja in hohem Grade im Interesse der Producenten.

Die letzte Lauge nun ist das Rohmaterial der Bromfabrication. Dieselbe wurde von Frank* im Frühjahr 1865 begonnen und wird bisher noch ausschließlich von ihm betrieben, da die in späteren Jahren von Vorster und Grüneberg und von anderen Firmen zur Einführung dieser Fabrication gemachten Versuche ohne Resultat geblieben sind. Die Gewinnung des Broms ist, wenn auch der Theorie nach einfach, durch die mannichfachen Modificationen bezüglich Zusatz von Säuren, anzuwendenden Dampfdruckes ꝛc., welche die wechselnde Zusammensetzung der Laugen erfordert, und durch die vielen praktischen Handgriffe welche nöthig sind um die Gesundheit der Arbeiter vor der Einwirkung der schädlichen Bromdämpfe zu schützen, eine ziemlich schwierige; eine Besprechung dieser Details würde hier zu weit führen.

Zur Destillation des Broms werden von Frank große Sandsteinapparate eigener Construction benutzt, in welchen die Laugen mit Säuren und Braunstein durch ein offenes Dampfrohr erhitzt werden. Das überdestillirende Brom wird in Blei- oder Thonschlangen gekühlt und kommt flüssig in vorgelegte Woulf'sche Flaschen, von denen die erste Wasser enthält, die zweite und dritte aber Aetzalkalien. Zur weiteren Reinigung wird es aus Glasretorten nochmals umdestillirt resp. fractionirt, und kommt so in vorzüglicher, absolut jodfreier Qualität in den Handel.

Was in letzter Lauge nicht auf Brom verarbeitet wird, wird in Salpeterkesseln über freiem Feuer bis zum gelinden Schmelzen concentrirt und dann in Blöcke gegossen mit einem Gehalt von 55 Proc. Chlormagnesium verkauft; es geht meist nach England und findet dort in Baumwollspinnereien Verwerthung.

Die Staßfurter Industrie ist somit auf dem Punkt angekommen, alle ihre Producte zu verwerthen. Während die Verwendung von Chlorkalium zu Salpeter und Potasche, sowie schwefelsaurem Kalium limitirt

---

* Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, März 1869.

ist, gewähren die Düngsalze wegen ihrer steigenden Verwendung Garantie für genügenden Absatz und lohnende Fabrication.

Ich habe noch Einiges über die bei den beschriebenen Versuchen angewandten Methoden zu sagen. Die Salze wurden, mit Ausnahme derjenigen von den Deckversuchen, zwischen Ziegelsteinen von der Hauptmenge der adhärirenden Lauge befreit.

Die analytischen Bestimmungen anlangend, sind die von Schwefelsäure und Magnesia in der bekannten Weise vorgenommen worden. Das Chlor wurde maaßanalytisch mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung und chromsaurem Kali als Gegentiter bestimmt. Das Kali wurde als Kaliumplatinchlorid in der Art bestimmt, daß man die Lösung mit so viel Platinchlorid versetzte, daß alles Kochsalz in Natriumplatinchlorid verwandelt wurde; darauf wurde eingedampft und mit Wasser mehrmals aufgenommen, bis alle freie Säure verdampft war, und zuletzt wurde so weit eingedampft, daß die Masse beim Erkalten erstarrte. Die wenig Magnesiumsalze enthaltenden Objecte wurden darauf mit 80grädigem Alkohol ausgewaschen; diejenigen mit viel Magnesiumsalzen wurden noch vorsichtiger verdampft, so daß beim Erkalten eben Alles krystallisirte, dann mit einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinchlorid ausgewaschen und zuletzt noch 1 — 2 Filterfüllungen 60grädigen Alkohols gegeben.

Wenn diese beiden Methoden auch keine haarscharfen Resultate lieferten, so waren sie doch für den vorliegenden Zweck ausreichend genau, und durch die Ueberfülle des analytischen Materiales geboten.